

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000158583 A**

(43) Date of publication of application: **13.06.00**

(51) Int. Cl. **B32B 15/08**
B29C 55/12
B32B 27/36
C08L 67/02

(21) Application number: **10340360**

(22) Date of filing: **30.11.98**

(71) Applicant: **NKK CORP**

(72) Inventor: **IWASA HIROKI**
YAMANAKA YOICHIRO
SUZUKI TAKESHI
SHIGENO MASAHIKO
WATANABE SHINSUKE

(54) MANUFACTURE OF LAMINATED METAL PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a laminated metal plate suitable as a material of a metal can excellent in moldability, impact resistance, taste characteristics and retort whitening resistance.

SOLUTION: When a biaxially stretched polyester film with amorphous Young's modulus of 120-220 kg/mm² is

laminated to at least the single surface of a metal plate, the temp. T₀ of the metal plate at the start time of lamination is set to the m.p. T_f of the film or higher and the temp. T₁ of the metal plate on the outlet side of a laminating roll nip is set to the m.p. T_f of the film or lower and, further, a laminating index K defined by $K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$ (wherein t is nip time) is set to 1-20 msec.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-158583

(P 2 0 0 0 - 1 5 8 5 8 3 A)

(43) 公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テロト* (参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	K 4F100
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	1 0 4 A 4F210
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	4J002
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-340360

(22) 出願日 平成10年11月30日(1998. 11. 30)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 岩佐 浩樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本
鋼管株式会社内

(72) 発明者 山中 洋一郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本
鋼管株式会社内

(74) 代理人 100097272

弁理士 高野 茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート金属板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶の素材に好適なラミネート金属板の製造方法を提供する。

【解決手段】 非晶ヤング率が120～220kg/m²である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度T₀をフィルムの融点T_r以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度T₁をフィルムの融点T_r以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1～20msecの範囲内にし、てラミネートする。但しK=(T₀-T_r)×t/(T₀-T₁)、t:ニップ時間。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t ：ニップ時間

【請求項2】 非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t ：ニップ時間

【請求項3】 フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t ：ニップ時間

【請求項4】 フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t ：ニップ時間

【請求項5】 フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの

融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t ：ニップ時間

【請求項6】 ニップ時間 t が $0.005 \sim 0.05 \text{ sec}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1～請求項5の何れかに記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項7】 フィルムが少なくとも2層以上から構成され、非ラミネート面とラミネート面の層の固有粘度差が $0.01 \sim 0.5$ であることを特徴とする請求項1～請求項6の何れかに記載のラミネート金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は容器用フィルムラミネート金属板に関するものである。更に詳しくは成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れる、絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴の素材に好適なラミネート金属板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】 これらの問題を解決する方法として、金属缶の材料である鋼板、アルミニウム板等の金属板あるいは該金属板にめっき等各種の表面処理を施した金属板にフィルムをラミネートする方法がある。そして、フィルムのラミネート金属板を絞り成形やしごき成形加工して金属缶を製造する場合、フィルムには次のような特性が要求される。

- (1) フィルムと金属板との接着性に優れていること。
- (2) 成形性に優れ、成形後にピンホールなどの欠陥を生じないこと。
- (3) 金属缶に対する衝撃によって、フィルムが剥離したり、クラック、ピンホールが発生したりしないこと。
- (4) 缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したり、フィルムの臭いによって内容物の風味がそこなわれないこと（以下味特性と記載する）。
- (5) 絞り成形や蓋成形の後、印刷やシール剤硬化のため、あるいは内容物充填後の蒸気殺菌工程において、加熱を受けた際に、フィルム外観が白く変色しないこと（耐レトルト白化性）。

【0004】これらの要求を解決するために多くの提案がなされており、例えば特開昭64-22530号公報には特定の密度、面配向係数を有する金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、特開平2-57339号公報には特定の結晶性を有する金属板ラミネート用共重合ポリエステルフィルム等が開示されている。しかしながら、これらの提案は上述のような多岐にわたる要求特性を総合的に満足できるものではなく、特に高度な成形性、優れた味特性が要求される用途では十分に満足できるレベルにあるとは言えなかった。

【0005】また、特開平9-155969号公報には、特定の構造を有する金属板ラミネート用ポリエステルフィルム等が開示されている。この提案によって多岐にわたる要求特性がある程度解決されるが、缶に成形する際の成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる難点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解消することにより、成形性、耐熱性、耐衝撃性、味特性や耐白化性に優れるラミネート金属板の製造方法、特に絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される、成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶の素材に好適なラミネート金属板の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、以下の手段により達成することができる。

【0008】(1) 非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t : ニップ時間

【0009】(2) 非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t : ニップ時間

【0010】(3) フィルムを構成するポリエステル単

位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

10 但し、 t : ニップ時間

【0011】(4) フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t : ニップ時間

【0012】(5) フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t : ニップ時間

【0013】(6) 前記(1)～(5)において、ニップ時間 t が $0.005 \sim 0.05 \text{ sec}$ の範囲内であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0014】(7) 前記(1)～(6)において、フィルムが少なくとも2層以上から構成され、非ラミネート面とラミネート面の層の固有粘度差が $0.01 \sim 0.5$ であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、鋭意検討の結果、フィルム非晶成分に起因する非晶ヤング率を制御したフィルムを用いて、ラミネートにおける熱履歴を制御することで、製缶工程での加工や加熱履歴を経た後も、成形性、味特性が良好で、特に耐衝撃性と耐白化性に優れるラミネート鋼板が得られることを見出したことに基くものである。

50 【0016】以下、本発明について、詳しく説明する。

本発明で用いるポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマであり、ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。なかでもこれらのジカルボン酸成分のうち、テレフタル酸、イソフタル酸が耐熱性、味特性の点から好ましい。

【0017】一方、グリコール成分としては例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等が挙げられる。中でもこれらのグリコール成分のうちエチレングリコールが好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0018】また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

【0019】本発明において、耐熱性、味特性の点で、ポリエステル中に含有されるアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物から任意に選択される金属化合物の金属元素量が0.01ppm以上1000ppm未満とすることが好ましく、さらに好ましくは0.05ppm以上800ppm未満、特に好ましくは0.1ppm以上500ppm未満である。

【0020】主としてゲルマニウム化合物が含有されていると、製缶工程で乾燥、レトルト処理などの高温熱履歴を受けた後の味特性が良好となるので好ましい。また、主としてアンチモン化合物を含有すると、副生成するジエチレングリコール量が低減でき耐熱性が良好となるので好ましい。また熱安定剤としてリン化合物を10~200ppm、好ましくは15~100ppm加えても良い。リン化合物としては、リン酸や亜リン酸化合物などが挙げられるが、特に限定するものではない。

【0021】本発明で用いるポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01~3.0重量%、さらに好ましくは0.02~2.5重量%、特に好ましくは0.1~2.0重量%であることが製缶工程での良好な成形性あるいは製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても良好な耐衝撃性を維持する上で望ましい。これによって、200℃以上での耐酸化分解性が向上するものと考えられ、さらに公知の酸化防止剤を0.0001~1重量%添加して

もよい。

【0022】また、味特性を良好にする上で、フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは25ppm以下、特に好ましくは20ppm以下が望ましい。アセトアルデヒドの含有量が30ppmを越えると味特性に劣る。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を30ppm以下とする方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルを重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、ペント式押出機を使用して溶融押出する方法、ポリマを溶融押出する際に押出温度を高融点ポリマ側の融点+30℃以内、好ましくは融点+25℃以内で、短時間、好ましくは平均滞留時間1時間以内で押出す方法等を挙げることができる。

【0023】また、本発明で用いるポリエステルは、味特性の点から、ポリエステル中のオリゴマの含有量を1.0重量%以下とすることが好ましく、さらに好ましくは0.8重量%以下、より好ましくは0.7重量%以下とすることが好ましい。ポリエステル中のオリゴマ含有量が1.0重量%を越えると味特性に劣り好ましくない。ポリエステル中のオリゴマ含有量が1.0重量%以下とする方法は特に限定されるものではないが、上述のポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を低減させる方法と同様の方法等を採用することで達成できる。

【0024】本発明で用いるポリエステルとしてはエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルが好ましく、繰り返し単位の95モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエステル、さらに好ましくは97モル%以上であることが、特に味特性を向上させる点からも望ましい。ポリエステルは、耐熱性、味特性、耐経時性等の点から融点が240℃以上であることが好ましく、さらに好ましくは245℃以上、特に好ましくは250℃以上である。

【0025】また、本発明において、特に耐衝撃性、味特性を良好にするためには、好ましくはポリエステルの固有粘度が0.5以上1.0以下、さらに好ましくは固有粘度が0.6以上1.0以下、特に好ましくは固有粘度が0.7以上1.0以下であると、ポリマ分子鎖の絡み合い密度が高まるためと考えられるが耐衝撃性、味特性をさらに向上させることができるので好ましい。

【0026】また、本発明で用いるフィルムの取扱性、加工性を向上させるために、平均粒子径0.1~10μmの公知の内部粒子、無機粒子および/または有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される粒子が0.01~10重量%含有されていることが好ましく、

さらには平均粒子径 0.1~5 μ m の内部粒子、無機粒子および/または有機粒子が 0.01~3 重量% 含有されていることが好ましい。

【0027】内部粒子の析出方法としては公知の技術を採用できるが、例えば特開昭 48-61556 号公報、特開昭 51-12860 号公報、特開昭 53-41355 号公報、特開昭 54-90397 号公報などに記載の技術が挙げられる。さらに特開昭 59-204617 号公報などの他の粒子との併用も行うことができる。10 μ m を越える平均粒子径を有する粒子を使用するとフィルムの欠陥が生じ易くなるので好ましくない。

【0028】無機粒子および/または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイド状シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子は二種以上を併用してもよい。

【0029】本発明で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムのフィルム構成としては、単層、A層/B層の2層、B層/A層/B層あるいはA層/B層/C層の3層、さらには3層より多層の積層構成であってもよい。

【0030】前記フィルムを少なくとも2層以上から構成される積層二軸延伸ポリエステルフィルムより構成する場合、非ラミネート面とラミネート面の層の固有粘度差が 0.01~0.5 であることが、優れたラミネート特性、耐衝撃性、味特性を発現させる点からも好ましい。

【0031】本発明で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムの厚さは、金属板にラミネートした後の成形性、金属板に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、5~60 μ m であることが好ましく、さらに好ましくは 10~40 μ m である。

【0032】また、フィルムの中心線平均粗さ R_a は、味特性、成形性の点から、好ましくは 0.001~0.08 μ m、さらに好ましくは 0.002~0.06 μ m である。さらに、最大粗さ R_t との比 R_t/R_a が 5~50、好ましくは 8~40 であると高速製缶性が向上する。

【0033】フィルム構成が A層、B層の2層より構成され、A層を非ラミネート面、B層をラミネート面にする場合、積層厚みとしては、A層の厚みを 0.01~5 μ m とすることが味特性、成形性の点で好ましく、さらに好ましくは、0.1~3 μ m、特に好ましくは 0.5~2 μ m である。B層の厚みとしては 4~60 μ m であ

ることが好ましく、さらに好ましくは 8~30 μ m である。

【0034】粒子は A層、B層のいずれに添加しても良いが B層の中心線平均粗さ R_a は好ましくは 0.005~0.08 μ m、さらに好ましくは 0.008~0.06 μ m である。さらに、最大粗さ R_t との比 R_t/R_a が 5~50、好ましくは 8~40 であると高速製缶性が向上する。また、A層の中心線平均粗さ R_a は好ましくは 0.001~0.05 μ m、さらに好ましくは 0.002~0.04 μ m であると味特性が向上するので好ましい。

【0035】本発明におけるフィルムが少なくとも非ラミネート面層 (A層)、ラミネート面層 (B層) の積層より構成される場合、A層の溶融比抵抗 (r_a) と B層の溶融比抵抗 (r_b) の比 r_a/r_b が 2~200 であることが厚みムラを良好にする上で望ましい。溶融比抵抗をコントロールする方法としては、特に限定されないがアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン化合物などの量を限定する公知の方法が併用できる。

【0036】本発明で用いるフィルムの長手方向、それと直角方向の幅方向の両方の非晶ヤング率が 120~220 kg/mm² であることが、優れた成形性、耐衝撃性、味特性を発現させる点から必要であり、好ましくは 130~210 kg/mm²、より好ましくは 140~200 kg/mm²、さらに好ましくは 150~190 kg/mm² である。非晶ヤング率が 120 kg/mm² 未満の場合、製缶後の耐衝撃性や味特性が低下し、好ましくない。また非晶ヤング率が 220 kg/mm² を越えると、フィルムの伸度が低くなる等、成形性に劣り、十分な製缶ができず好ましくない。非晶ヤング率は下記式より算出されるものであり、非晶部の伸びやすさを示すものと考えられる。

【0037】非晶ヤング率を 120~220 kg/mm² にする方法としては、フィルム製造時に高温延伸法を採用することによっても達成できるが、特に限定されるものではなく、例えば原料の固有粘度、触媒、ジエチレングリコール量や延伸条件、熱処理条件などの適正化により達成できる。

【0038】 $E_a = (1 - \phi) E_f$

ここで、 E_a : 非晶ヤング率、 ϕ : 結晶化度、 E_f : フィルムのヤング率である。結晶化度は密度勾配管により測定した密度 (ρ) を用いて下記式により算出される。

$\phi = (\rho - 1.335) / 0.12$

【0039】本発明において、優れた成形性を得るために、フィルムの破断伸度はフィルム長手、横の両方向で 170% 以上が好ましく、さらに好ましくは 180% 以上、特に好ましくは 200% 以上である。伸度が 170% 未満であると成形性が低下し、好ましくない。

【0040】本発明で用いるフィルム (積層フィルムを含む) の製造方法としては、特に限定されないが例えば

各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の溶融積層用押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加などの方式によりキャストリングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。該シートをキャストリングドラムに密着させ冷却固化して得た未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。

【0041】延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、フィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

【0042】延伸倍率としてはそれぞれの方向に1.5～4.0倍、好ましくは1.8～4.0倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸速度は1000～200000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上であれば任意の温度とすることができるが、80～150℃が好ましく、優れた成形性を発現させ、高伸度を得るために100～150℃が好ましい。

【0043】更に二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度は140℃以上255℃以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは150～245℃である。また熱処理時間は任意とすることができるが、通常1～60sec間行うのが好ましい。熱処理はフィルムをその長手方向および／または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。

【0044】さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後熱処理を行っても良い。

【0045】さらに本発明で用いるフィルムは各種コーティングを施こしても良く、特に限定するものではない。

【0046】本発明で用いるフィルムは150℃×30分での熱収縮率が7%以下であることが好ましい。熱収縮率が7%以下、好ましくは6%以下、さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは4%以下であると金属との熱ラミネート性が優れるだけでなく、耐衝撃性が向上する。

【0047】さらに、本発明で用いるフィルムを製造するにあたり、必要により酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、耐候剤、末端封鎖剤等の添加剤も適宜使用することができる。特に、酸化防止剤の併用は製缶工程での熱履歴によるラミネート面の劣化を防止し好ましい。その量としては、全フィルム重量に対し0.001～1重量%程度が好ましい。

【0048】次に、前記フィルムのラミネート方法について説明する。通常のラミネート金属板の製造を考えると、熱せられた金属板にフィルムを接触させ、ロールで圧着して、金属板界面のフィルム樹脂を溶融させて、金属板に濡れさせることによって、金属板とフィルムの接着を行っている。

【0049】本発明が対象とする二軸延伸ポリエステルフィルムを前記の方法で金属板にラミネートすると、加熱された金属板によって、フィルム-金属板界面でフィルム樹脂が融解する。緩和時間 $T_{1\rho}$ で表現される抑制された分子運動性は、一旦フィルムが溶融してしまうと、この抑制効果が解消されて、加熱によって容易に結晶化を起し、成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、この接着界面に結晶成長し、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる。

【0050】本発明者等による詳細な検討の結果、ラミネートに際して、このフィルムの分子運動性の抑制機能を失わせないためには、高温の金属板に接している時間を厳しく制限、特に、金属板がフィルムの融点以上の温度でフィルムと接している時間を厳密に制約する必要があることが判明した。

【0051】また、ラミネート金属板を容器用途に用いる場合、ラミネート後水冷されるまでのフィルム温度も成形性や耐衝撃性に大きく影響することも判明した。すなわち、ラミネート後水冷までのフィルム温度は、高いほどラミネート後の成形性能が優れるものの、フィルムが融点を超えると耐衝撃性がなくなり、かつ結晶化抑制効果も失われて、製缶工程中の加熱によって、この加熱工程後、成形性もフィルムの密着性もなくなってしまう。逆にラミネート後水冷までのフィルム温度が低いと、耐衝撃性が優れるものの、ラミネート金属板のフィルム加工性が不十分になり、高度の成形に耐えられない。

【0052】フィルムの温度は、ラミネート時点で、金属板に接する面が最も高い。ラミネート時の金属板の温度とラミネート時間を制限することによって、フィルムの持っている加工性や耐衝撃性、耐レトルト白化性を維持できることが判明した。これは、樹脂の溶融には、温度と時間が必要であるため、極めて短時間の高温状態であれば、融点以上の温度であっても、溶融せず、フィルムの本来持っている物性を実質的に残存させた状態で、金属板と接する側のフィルムの極表層部が、金属板の表面にそって変形するため、良好な接着が可能となっているものと考えられる。

【0053】従来より行われているラミネート方法では、ラミネートに際して、短時間融着の達成が困難なため、より高速でのラミネートが必要である。

【0054】高度の成形が可能で、且つ製缶工程で加熱後も密着性に優れるようにするには、金属板をフィルム

融点より高温にしてラミネートをはじめ、できるだけ短時間でロールによるフィルム圧着を行いフィルム温度をフィルムの融点以下の温度に下げることが不可欠であり、さらにニップをでたラミネートフィルムを、できるだけ短時間でガラス転移点以下の温度まで冷却することも重要であることもわかった。

【0055】このような知見に更に検討を加えた結果、フィルムのラミネート方法としては、以下に記載する方法が好適であることが明らかになった。

【0056】本発明においては、前記の二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f の温度以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス K を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートする必要がある。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t ：ニップ時間

【0057】ラミネートインデックス K が 1 msec 未満では、フィルムが金属板に接着するのに充分でなく、加工に耐えないで加工中に剥離する。また 20 msec を超えると、金属板との密着面の近傍の分子運動性の抑制効果が失われてしまう。そのままでの成形性能は得られるが、成形後フィルムの歪み取りなどの加熱を受けると、ラミネート金属板のフィルムと金属板界面近傍に、球晶が成長し、密着性や加熱された後の成形性能、内容物充填後の殺菌工程での白化等が生じてしまう。ラミネートインデックス K のより好ましい範囲は $2 \sim 15 \text{ msec}$ 、特に好ましい範囲は $5 \sim 10 \text{ msec}$ である。

【0058】良好な密着性、耐レトルト白化性、加工性を得るために、ラミネート開始時の金属板温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にする。

【0059】ラミネート開始時の金属板温度 T_0 がフィルム融点 $+40^\circ\text{C}$ を超えるとラミネート界面でフィルムが熔融しやすくなり、またフィルム融点 $+2^\circ\text{C}$ を下回ると、短時間のラミネートでは、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、ラミネート開始時の金属板温度 T_0 は、フィルム融点 $+2^\circ\text{C} \sim$ フィルム融点 $+40^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、より好ましい範囲はフィルム融点 $+10^\circ\text{C} \sim$ フィルム融点 $+40^\circ\text{C}$ の範囲、特に好ましい範囲は、フィルム融点 $+20^\circ\text{C} \sim$ フィルム融点 $+30^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0060】ニップ時間（ニップ長さ／ラミネート速度）が 0.05 sec を超えるとラミネート時間が長すぎて、加工性と耐衝撃性のどちらかが特性が低下する。また、 0.005 sec を下回ると、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、好ましいニッ

プ時間は $0.005 \sim 0.05 \text{ sec}$ であり、より好ましくは、 $0.01 \sim 0.04 \text{ sec}$ 、特に好ましくは、 $0.015 \sim 0.03 \text{ sec}$ である。

【0061】ニップ加圧力とは、ロール加圧力をニップ面積で割ったものであり、ニップ加圧力は $1 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。低すぎると、融点以上であっても、時間が短時間であるため、接着時の変形が充分でなく十分な密着性を得にくい。さらに、接着中の冷却効果も十分に得られない。加圧力が大きくても特に品質面の不都合はないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく、設備的な強度が必要となり、設備が大きくなって不経済となる。加圧力のより好ましい範囲は $5 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ 、特に好ましい範囲は $5 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ である。

【0062】また、ラミネートロール直径／ラミネート速度の比率が 0.3 sec を超えると短時間でラミネートしながら、ラミネートロール入側と出側の板温度を前記所望の範囲にすることが困難になる。従って、ラミネートロール直径／ラミネート速度の比率は 0.3 sec 以下にするのが好ましく、より好ましくは 0.25 sec 以下、特に好ましくは 0.2 sec 以下である。

【0063】ラミネート後水冷まで時間が 5 sec を超えると結晶化が進行して、加工性、加工後密着性が劣化するので、 5 sec 未満が好ましい。より好ましくは 2 sec 未満、特に好ましくは 1 sec 未満である。なお、ラミネート時間は短くても特に不都合はない。水冷に際しての水温は、特に規定はしないが、フィルムのガラス転移点以下の温度が好ましい。2層以上のフィルムにあつては、ガラス転移点が低い方の温度以下であることが好ましい。

【0064】また、必要によっては、ラミネートした後、表面にパラフィン系等のワックスを塗布して、製缶の加工に際して潤滑性能を付与してもかまわない。

【0065】本発明の金属板とは特に限定されないが、成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。さらに、鉄を素材とする金属板の場合、その表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸／リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。特に金属クロム換算値でクロムとして $6.5 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ のクロム層と $5 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の水和酸化物を金属クロムの上層に有する金属板が好ましく、さらに、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅうなどを設けてもよい。スズメッキの場合 $0.5 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ 、ニッケルまたはアルミニウムの場合 $1.8 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のメッキ量を有するものが好ましい。

【0066】本発明のラミネート金属板は、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面

被覆用に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため好ましく使用することができる。

【0067】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。

【0068】金属板として、低炭素A1-キルド鋼の連続鋳造スラブを、熱間圧延、脱スケール、冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した、調質度T4CA、寸法0.196mm×920mmの冷延鋼帯を使用して、脱脂、酸洗の後、電解クロメート処理によって、金属クロム130mg/m²、クロム酸化物15mg/m²のめっき施したTFSを準備した。

【0069】また、二軸延伸ポリエステルフィルムとして、厚さ25μmの1層又は2層からなるPETフィルムを準備した。

【0070】準備した金属板に準備した二軸延伸ポリエステルフィルムをラミネートした。ラミネートに際しては、スチールロールによる加熱に続いて、誘導加熱ロールを用いて、ラミネート時のTFSの板温を282℃に加熱し、幅1400mmのラミネートロールで加圧してフィルムを両面にラミネートした。ラミネート後水温75℃の蒸留水中で冷却した後、両面にロールコーターを用いてパラフィンワックスを片面あたり50mg/m²塗布し、巻き取り、ラミネート金属板を製造した。2層フィルムの場合は、B層がラミネート面になるようにラミネートした。前記で得たラミネート金属板の性能を調査した。

【0071】準備した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性、ラミネート条件および性能の調査結果を表1に記載した。なお表1中の略号は以下の通りである。

PET：ポリエチレンテレフタレート

PET/I：イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート（数字は共重合モル%）

DEG：ジエチレングリコール

【0072】また、フィルムの特性は下記の(1)～(6)、ラミネート金属板の特性は下記の(7)～(11)の方法により測定、評価した。更に、(7)～(11)の評価結果について、総合評価を行い、(7)～(11)の評価が何れも良以上のものを総合評価：○、何れかの評価で可以下の評価があった場合、総合評価：×とした。

【0073】(1) ポリエステル中のジエチレングリコール成分の含有量

NMR (¹³C-NMRスペクトル) によって測定した。

【0074】(2) ポリエステル中の金属元素の含有量
蛍光X線測定によりポリエステル組成物中の元素の含有量とピーク強度の検量線から定量した。

【0075】(3) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

【0076】(4) ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計（パーキン・エルマー社製DSC-2型）により、10℃/minの昇温速度で測定した。

【0077】(5) フィルム中のアセトアルデヒド含有量

フィルムの微粉末を2g採取しイオン交換水と共に耐圧容器に仕込み、120℃で60分間水抽出後、高感度ガススクロで定量した。

【0078】(6) ヤング率、伸度、非晶ヤング率

引張ヤング率について、ASTM-D882-81（A法）に準じて測定した。その際の破断伸度を伸度とした。非晶ヤング率は上記のヤング率（Ef）から次式により算出した。

非晶ヤング率（Ea）=（1-φ）Ef

【0079】φは結晶化度であり、密度勾配管を用いて測定した密度（ρ）より下記式で算出される。

φ = (ρ - 1.335) / 0.12

【0080】(7) 成形性試験を絞り成形機を用いて、

順次絞り比（成形前径/成形後径）1.6、2.1および2.8の3段階、80～100℃において成形可能温度領域で成形した缶を得た。第2段階及び第3段階の成形で得られた缶内に1%の食塩水を入れて、食塩水中の電極と金属缶に6vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優：0.001mA未満

良：0.001mA以上0.01mA未満

可：0.01mA以上0.1mA未満

不可：0.1mA以上

【0081】(8) 耐衝撃性

第3段階の絞り成形加工後、成形性の評価が良以上の缶について、水を満注し、各試験について10個ずつを高さ1mから塩ビタイル床面に落とした後、電極と金属缶に6vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優：0.001mA未満

良：0.001mA以上0.01mA未満

可：0.01mA以上0.1mA未満

不可：0.1mA以上

【0082】(9) 耐レトルト白化性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、水を満注したのち蓋を巻き締め、各試験について10個ずつを125℃で30分間の加圧水蒸気中に保持し、底面および胴部分の白化程度を以下の基準で目視判定した。

優：変化なし。

良：ほとんど変化が認められない。

可：部分的にわずかに白化が認められる。

不可：全体に白化が認められる。

【0083】(10) 加熱加工後密着性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、200℃で2分間加熱し、ワックス分を除去した後、缶上部をネックイン絞り加工を加え、続いて、蓋巻き締め用にフランジ成形を施した。このフランジ部分内外面のフィルムの密着程度を以下の基準で判定した。

優 : 変化なし。

良：ほとんど変化が認められない。

可：端部にわずかにハガレが認められる。

不可：フレンジ全体にハガレが認められる。

第3段階の絞り成形加工後の缶に120℃×30分の加圧蒸気処理を行った後、香料水溶液d-リモネン25 ppm水溶液を350ml充填し、40℃密封後45日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

優：臭気に全く変化が見られない。

良：臭気にはほとんど変化が見られない。

可：臭気にやや変化が見られる。

不可：臭気に変化が大きく見られる。

10 [0085]

【表1】

【0084】(11) 味特性

[illegible]

(注1) A層の厚さ: 2.5m、B層の厚さ: 3.5m (注2) 2層74.6mの71.6~74.7m付近はB層の頂点に基く値

【0086】本発明範囲を満足する発明例1～9は、何れも、成形性が良好であり、さらに耐衝撃性～加熱加工後密着性の特性も良好であり、総合評価が○である。

【0087】非晶ヤング率が本発明範囲を外れる比較例1と2は、成形性が劣り、また味特性、耐レトルト白化性、加熱加工後密着性の何れかが劣る。ラミネートインデックスが本発明範囲を外れる比較例3～6は、何れも本発明例に比べて成形性が劣り、また耐レトルト白化

性、加熱加工後密着性が本発明例に比べて明らかに劣る。比較例 1～6 はいずれも総合評価が×である。

【0088】

【発明の効果】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムラミネート金属板は缶などに成形する際の成形性に優れているだけでなく、味特性、耐衝撃性、耐レトルト白化性などに優れた特性を有し、成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴等の素材として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 威

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 茂野 雅彦

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(10)

特開 2000-158583

17

18

(72)発明者 渡辺 真介
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

Fターム(参考)

4F100 AA22 AB01B AB07 AK41A
AK41C AK42A AK42C AK42J
AL01A AL01C BA02 BA03
BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A
BA13 EH012 EJ192 EJ38A
EJ38C EJ422 EJ69 GB16
GB18 GB23 JA06A JA06C
JJ03 JK07A JK07C JK10
JL00 JL01 YY00A YY00C
4F210 AA24C AA24E AG01 AG03
AG07 QA02 QC06 QC07 QG01
QG15 QG18 QW21
4J002 CF031 CF061 FD010 GG01
GH00

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the film lamination metal plate for containers. Furthermore, it is related with the manufacture approach of the suitable lamination metal plate for the lid of a metal can and the material of a drum which are manufactured by fabrication which is excellent in a moldability, shock resistance, a taste property, and retort-proof milkiness nature in detail, such as draw forming and cover-printing shaping.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the can inside and external surface of a metal can applied the thing which made the solvent dissolve or distribute various thermosetting resin, such as an epoxy system and a phenol system, for the purpose of corrosion prevention, and covering a surface of metal has been performed widely. However, desiccation of a coating takes long duration to the covering approach of such thermosetting resin, productivity falls or it has problems which are not desirable, such as environmental pollution by a lot of organic solvents.

[0003] The approach of laminating a film is in the metal plate which performed various kinds of surface treatment, such as plating, to the metal plate or these metal plates which are the ingredients of a metal can, such as a steel plate and an aluminum plate, as an approach of solving these problems. And the lamination metal plate of a film is required of the following properties by the film, when carrying out cover-printing fabrication and manufacturing a metal can, draw forming and.

- (1) Excel in the adhesive property of a film and a metal plate.
- (2) Excel in a moldability and don't produce the defect of a pinhole etc. after shaping.
- (3) By the impact over a metal can, a film should not exfoliate or a crack and a pinhole should not occur.

(4) The scent component of the contents of a can does not stick to a film, or the flavor of contents is not spoiled by the smell of a film (it is indicated as a taste property below).

(5) After draw forming or lid shaping, in the steamy sterilization process after the contents restoration for printing or sealing-compound hardening, when heating is received, a film appearance does not discolor white (retort-proof milkiness nature).

[0004] The polyester film for a metal plate lamination which many proposals are made in order to solve these demands, for example, has a specific consistency and a plane orientation multiplier in JP,64-22530,A, the copolymerization polyester film for a metal plate lamination which has specific crystallinity in JP,2-57339,A are indicated. However, it was not able to be said that the level cannot satisfy the above various demand characteristics synthetically and it can fully be satisfied with especially the application as which an advanced moldability and the outstanding taste property are required of level had these proposals.

[0005] Moreover, the polyester film for a metal plate lamination which has specific structure is indicated by JP,9-155969,A. Although demand characteristics various [with this proposal] were solved to some extent, there was a difficulty which degradation of adhesion, milkiness of a film appearance, degradation

of workability, etc. produce at the heating process after the fabrication heat at the time of fabricating with a can, or shaping, and the pasteurization process after restoration of contents.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in the purpose of this invention canceling the trouble of the above-mentioned conventional technique, and is in offering the manufacture approach of the suitable lamination metal plate for the material of the metal can excellent in a moldability, shock resistance, a taste property, and retort-proof milkiness nature manufactured by fabrication, such as the manufacture approach of a lamination metal plate of excelling in a moldability, thermal resistance, shock resistance, a taste property, or milkiness-proof nature especially draw forming, and cover-printing shaping.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The following means can attain the purpose of above mentioned this invention.

[0008] (1) In case amorphism Young's modulus laminates the biaxial-stretching polyester film which is [mm] 2 120-220kg/at least on one side of a metal plate While making temperature T1 of the metal plate by the side of lamination roll nip appearance below into the melting point Tf of a film more than the melting point Tf of a film, the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation Furthermore, the manufacture approach of the lamination metal plate characterized by ****ing the lamination index K defined by the bottom type within the limits of 1 - 20msec, and laminating it.

$$K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$$

However, t: Nip time amount [0009] (2) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by carrying out the lamination index K further defined by the bottom type in the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation while making temperature T1 of the metal plate by the side of lamination roll nip appearance below into the melting point Tf of a film more than the melting point Tf of a film within the limits of 1 - 20msec, and laminating it in case amorphism Young's modulus laminates the biaxial-stretching polyester film which is [mm] 2 140-200kg/in a metal plate.

$$K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$$

However, t: Nip time amount [0010] (3) In case more than 95 mol % of the polyester unit which constitutes a film laminates the biaxial-stretching polyester film which is an ethylene terephthalate unit in a metal plate While making temperature T1 of the metal plate by the side of lamination roll nip appearance below into the melting point Tf of a film more than the melting point Tf of a film, the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation Furthermore, the manufacture approach of the lamination metal plate characterized by ****ing the lamination index K defined by the bottom type within the limits of 1 - 20msec, and laminating it.

$$K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$$

However, t: Nip time amount [0011] (4) More than 95 mol % of the polyester unit which constitutes a film is an ethylene terephthalate unit. In case amorphism Young's modulus laminates the biaxial-stretching polyester film which is [mm] 2 120-220kg/in a metal plate While making temperature T1 of the metal plate by the side of lamination roll nip appearance below into the melting point Tf of a film more than the melting point Tf of a film, the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation Furthermore, the manufacture approach of the lamination metal plate characterized by ****ing the lamination index K defined by the bottom type within the limits of 1 - 20msec, and laminating it.

$$K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$$

However, t: Nip time amount [0012] (5) More than 95 mol % of the polyester unit which constitutes a film is an ethylene terephthalate unit. In case amorphism Young's modulus laminates the biaxial-stretching polyester film which is [mm] 2 140-200kg/in a metal plate While making temperature T1 of the metal plate by the side of lamination roll nip appearance below into the melting point Tf of a film more than the melting point Tf of a film, the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation Furthermore, the manufacture approach of the lamination metal plate characterized by ****ing the lamination index K defined by the bottom type within the limits of 1 - 20msec, and laminating it.

$$K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$$

However, t: Nip time amount [0013] (6) The above (1) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by the nip time amount t being within the limits of 0.005-0.05sec in - (5). [0014] (7) The above (1) The manufacture approach of the lamination metal plate which a film consists of more than two-layer at least, and is characterized by the intrinsic-viscosity differences of the layer of a non-laminating field and a lamination side being 0.01-0.5 in - (6).

[0015]

[Embodiment of the Invention] Even after this invention is controlling the heat history in a lamination using the film which controlled the amorphism Young's modulus resulting from a film amorphism component wholeheartedly as a result of examination and passes through processing at a canning process, or heating hysteresis, a moldability and its taste property are good, and it is based on having found out that the lamination steel plate which is especially excellent in shock resistance and milkiness-proof nature was obtained.

[0016] Hereafter, this invention is explained in detail. The polyester used by this invention is a polymer which consists of a dicarboxylic acid component and a glycol component. As a dicarboxylic acid component For example, a terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, Diphenylsulfone dicarboxylic acid, difenoxycarboxylic acid, Aromatic series dicarboxylic acid, such as 5-sodium sulfoisophtharate and a phthalic acid, Hydroxy acid, such as alicycle group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as oxalic acid, a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, dimer acid, a maleic acid, and a fumaric acid, and cyclo hexyne dicarboxylic acid, and a p-oxy-benzoic acid, etc. can be mentioned. A terephthalic acid and isophthalic acid are desirable from the point of thermal resistance and a taste property among these dicarboxylic acid components especially.

[0017] On the other hand, as a glycol component, aromatic series glycols, such as alicycle group glycols, such as aliphatic series glycols, such as ethylene glycol, a propanediol, butanediol, pentanediol, hexandiol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, bisphenol A, and Bisphenol S, etc. are mentioned. Ethylene glycol is desirable among these glycol components especially. In addition, these dicarboxylic acid components and a glycol component may use two or more sorts together.

[0018] Moreover, unless the effectiveness of this invention is checked, multifunctional compounds, such as trimellitic acid, trimesic acid, and trimethylol propane, may be copolymerized.

[0019] In this invention, it is the point of thermal resistance and a taste property, and 0.05 ppm or more less than 800 ppm of things which the amount of metallic elements of the metallic compounds chosen as arbitration from the antimony compound contained in polyester, a germanium compound, and a titanium compound sets to 0.01 ppm or more less than 1000 ppm are 0.1 ppm or more less than 500 ppm especially preferably desirable still more preferably.

[0020] If the germanium compound mainly contains, since the taste property after receiving the elevated-temperature heat histories, such as desiccation and retorting, at a canning process will become good, it is desirable. Moreover, if an antimony compound is mainly contained, since the subgenerated amount of diethylene glycols can be reduced and thermal resistance will become good, it is desirable. Moreover, 10-200 ppm of 15-100 ppm of phosphorus compounds may be preferably added as a thermostabilizer. As phosphorus compounds, although a phosphoric acid, a phosphorous acid compound, etc. are mentioned, it does not limit especially.

[0021] The polyester used by this invention is desirable when maintaining good shock resistance, even if that the amount of diethylene-glycol components is 0.1 - 2.0 % of the weight especially preferably 0.02 to 2.5% of the weight still more preferably 0.01 to 3.0% of the weight preferably receives many heat histories, such as heat treatment at the good moldability or good canning process in a canning process, and retorting after canning. It is considered by this for anti-oxidation resolvability 200 degrees C or more to improve, and a still better known antioxidant may be added 0.0001 to 1% of the weight by it.

[0022] 20 ppm or less are moreover, especially preferably desirable, when making a taste property good 25 ppm or less still more preferably 30 ppm or less preferably [content / of the acetaldehyde in a film]. When the content of an acetaldehyde exceeds 30 ppm, it is inferior to a taste property. Although especially the approach of setting the content of the acetaldehyde in a film to 30 ppm or less is not

limited, in order to remove the acetaldehyde produced by the pyrolysis at the time of manufacturing polyester at a **** reaction etc., for example, How to heat-treat polyester at the temperature below the melting point of polyester under reduced pressure or an inert gas ambient atmosphere, Polyester is preferably set under reduced pressure or an inert gas ambient atmosphere. 150 degrees C or more, In case melting extrusion of the approach of carrying out solid state polymerization at the temperature below the melting point, the approach of carrying out melting extrusion using a vent type extruder, and the polymer is carried out, it is less than +25 degrees C in melting point preferably about extrusion temperature the melting point of less than +30 degrees C by the side of a high-melting polymer. A short time, the approach of extruding less than [mean-flow-time 1 hour] preferably, etc. can be mentioned. [0023] Moreover, as for the polyester used by this invention, it is desirable that making the content of the oligomer in polyester into 1.0 or less % of the weight considers as 0.7 or less % of the weight more preferably 0.8 or less % of the weight desirable still more preferably from the point of a taste property. If the oligomer content in polyester exceeds 1.0 % of the weight, it is not inferior [a taste property], and desirable. Although especially the approach that the oligomer content in polyester makes 1.0 or less % of the weight is not limited, it can be attained by adopting the approach of reducing the acetaldehyde content in above-mentioned polyester, the same approach, etc.

[0024] The polyester which makes ethylene terephthalate a main constituent as polyester used by this invention is desirable, and it is desirable the polyester more than whose 95 mol % of a repeat unit is ethylene terephthalate, and that it is more than 97 mol % still more preferably also from the point which raises especially a taste property. It is desirable still more desirable that points, such as thermal resistance, a taste property, and passage-of-time-proof nature, to the melting point is 240 degrees C or more, and 245 degrees C or more of polyester are 250 degrees C or more especially preferably.

[0025] Moreover, in this invention, in order to make especially shock resistance and a taste property good, although it thinks for the tangle consistency of a polymer chain to increase preferably that intrinsic viscosity is [intrinsic viscosity] 1.0 or less [0.7 or more] especially preferably 1.0 or less [0.6 or more] still more preferably 1.0 or less [0.5 or more] for the intrinsic viscosity of polyester, since shock resistance and a taste property can be raised further, it is desirable.

[0026] Moreover, in order to raise the handling nature of the film used by this invention, and workability, it is desirable that the particle selected by arbitration from external particles, such as a well-known internal particle with a mean particle diameter of 0.1-10 micrometers, an inorganic particle, and/or an organic particle, contains 0.01 to 10% of the weight, and it is desirable that the internal particle with a mean particle diameter of 0.1-5 micrometers, the inorganic particle, and/or the organic particle contain 0.01 to 3% of the weight further.

[0027] Although a technique well-known as the deposit approach of an internal particle is employable, the technique of a publication is mentioned, for example to JP,48-61556,A, JP,51-12860,A, JP,53-41355,A, JP,54-90397,A, etc. Furthermore, concomitant use with other particles, such as JP,59-204617,A, can also be performed. Since it will become easy to produce the defect of a film if the particle which has the mean particle diameter exceeding 10 micrometers is used, it is not desirable.

[0028] As an inorganic particle and/or an organic particle, the organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as wet and a dry type silica, a colloid silica, titanium oxide, a calcium carbonate, calcium phosphate, a barium sulfate, an alumina, a mica, a kaolin, and clay, and styrene, silicone, and acrylic acids, for example can be mentioned. The organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as wet and a dry type colloid silica, and an alumina, and styrene, silicone, an acrylic acid, a methacrylic acid, polyester, a divinylbenzene, etc. especially can be mentioned. A section particle, an inorganic particle, and/or an organic particle may use two or more sorts together among these.

[0029] As a film configuration of the biaxial-stretching polyester film used by this invention, you may be three layers, two-layer [of a monolayer, and an A horizon/B horizon], a B horizon / A horizon / B horizon, or an A horizon / B horizon / C layer, and the laminating configuration of a multilayer three more layers.

[0030] When it constitutes said film from laminating biaxial-stretching polyester film which consists of

more than two-layer at least, it is desirable that the intrinsic-viscosity differences of the layer of a non-laminating field and a lamination side are 0.01-0.5 also from the point of making the outstanding lamination property, shock resistance, and a taste property discovering.

[0031] It is 10-40 micrometers that the thickness of the biaxial-stretching polyester film used by this invention is the point of the moldability after laminating in a metal plate, the covering nature to a metal plate, shock resistance, and a taste property, and it is 5-60 micrometers desirable still more preferably.

[0032] Moreover, 0.001-0.08 micrometers of center line average-of-roughness-height R_a of a film are 0.002-0.06 micrometers still more preferably preferably from the point of a taste property and a moldability. furthermore, a ratio with the maximum granularity R_t -- R_t/R_a -- 5-50 -- high-speed canning nature improves that it is 8-40 preferably.

[0033] When a film configuration consists of two-layer [of an A horizon and a B horizon], and an A horizon is made into a non-laminating field and it makes a B horizon a lamination side, as laminating thickness, 0.1-3 micrometers of things for which thickness of an A horizon is set to 0.01-5 micrometers are 0.5-2 micrometers especially preferably desirable still more preferably in respect of a taste property and a moldability. It is 8-30 micrometers that it is 4-60 micrometers as thickness of a B horizon desirable still more preferably.

[0034] Although a particle may be added to any of an A horizon and a B horizon, 0.005-0.08 micrometers of center line average-of-roughness-height R_a of a B horizon are 0.008-0.06 micrometers still more preferably preferably. furthermore, a ratio with the maximum granularity R_t -- R_t/R_a -- 5-50 -- high-speed canning nature improves that it is 8-40 preferably. Moreover, since the taste property of center line average-of-roughness-height R_a of an A horizon improves preferably that it is 0.002-0.04 micrometers still more preferably by 0.001-0.05 micrometers, it is desirable.

[0035] the case where the film in this invention consists of laminatings of a non-laminating surface layer (A horizon) and a lamination surface layer (B horizon) at least -- the ratio of the melting specific resistance (r_a) of an A horizon, and the melting specific resistance (r_b) of b layers -- it is desirable when that r_a/r_b is 2-200 makes thickness nonuniformity good. Especially as an approach of controlling melting specific resistance, although not limited, the well-known approach of limiting the amount of an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound, phosphorus compounds, etc. can be used together.

[0036] from the point that that 120-220kg /of amorphism Young's modulus of both the longitudinal direction of the film used by this invention and the cross direction of it and the direction of a right angle is [mm] 2 makes the outstanding moldability, shock resistance, and a taste property discover -- required -- desirable -- 130-210kg/mm² -- more -- desirable -- 140-200kg/mm² -- 150-190kg /is [mm] 2 still more preferably. When amorphism Young's modulus is less than [120kg //mm] two, the shock resistance after canning and a taste property fall, and it is not desirable. Moreover, if amorphism Young's modulus exceeds 2 [220kg / /] mm, it is inferior to a moldability that the ductility of a film becomes low etc., and sufficient canning does and is not desirable. Amorphism Young's modulus is computed from the following type, and is considered that the elongation easy of the amorphism section is shown.

[0037] Although it can attain also by adopting the elevated-temperature extending method at the time of film manufacture as an approach of setting 120-220kg /of amorphism Young's modulus to 2 mm, it is not limited especially and rationalization of the intrinsic viscosity of a raw material, a catalyst, the amount of diethylene glycols, extension conditions, heat treatment conditions, etc., etc. can attain.

[0038] $E_a = (1 - \phi) E_f$ -- here, they are E_a : amorphism Young's modulus, ϕ : degree of crystallinity, and the Young's modulus of E_f : film. Degree of crystallinity is computed by the following type using the consistency (ρ) measured with density gradient tubing.

$\phi = (\rho - 1.335) / 0.12$ [0039] In this invention, in order to obtain the outstanding moldability, in the both directions of film straight side and width, 170% or more is desirable still more desirable, and whenever [breaking extension / of a film] is 200% or more especially preferably 180% or more. A moldability falls that ductility is less than 170%, and it is not desirable.

[0040] After drying each polyester if needed especially as the manufacture approach of the film (a

laminated film is included) used by this invention although not limited for example, supply independent and/or each to the well-known extruder for melting laminatings, extrude in the shape of a sheet from a slit-like die, it is made to stick to a casting drum with methods, such as electrostatic impression, cooling solidification is carried out, and a non-extended sheet is obtained. A biaxially oriented film is obtained by extending the non-extended sheet which carried out cooling solidification and which was made to stick this sheet to a casting drum, and was obtained crosswise [of a film / the longitudinal direction and crosswise].

[0041] Although draw magnification can be set as arbitration according to the amount of preferred orientation of the film made into the purpose, reinforcement, an elastic modulus, etc., what is depended on a tenter method in respect of the quality of a film is desirable, and after extending to a longitudinal direction, the coincidence biaxial-stretching method which is extended crosswise and which extends mostly a biaxial-stretching method, a longitudinal direction, and the cross direction to coincidence serially is desirable.

[0042] As draw magnification, they are 1.8 to 4.0 times preferably 1.5 to 4.0 times in each direction. The draw magnification of a longitudinal direction and the cross direction may enlarge whichever, and is good also as the same. Moreover, as for an extension rate, it is desirable that it is [1000 - 200000%] a part for /, and in order to make the outstanding moldability discover and to obtain high ductility, 100-150 degrees C is desirable [if extension temperature is more than the glass transition temperature of polyester, it can be made into the temperature of arbitration, but 80-150 degrees C is desirable, and].

[0043] Furthermore, although a film is heat-treated after biaxial stretching, this heat treatment can be performed by the heated roll superiors and the approach of conventionally well-known arbitration among oven. Although heat treatment temperature can be made into the temperature of 140-degree-C or more arbitration 255 degrees C or less, it is 150-245 degrees C preferably. Moreover, although heat treatment time amount is arbitrary, it is desirable to usually carry out between 1 - 60sec(s). Heat treatment may be performed loosening a film crosswise [the / longitudinal direction and/or crosswise].

[0044] Furthermore, it is [extension / re-] good in a 1-time or more line to each direction, and the postheat treatment may be performed.

[0045] ***** is also good and, as for the film furthermore used by this invention, does not limit various coatings especially.

[0046] As for the film used by this invention, it is desirable that the rate of a heat shrink for 150 degree-Cx 30 minutes is 7% or less. Heat lamination nature with a metal is not only excellent in the rate of a heat shrink being 4% or less especially preferably 5% or less still more preferably 6% or less preferably 7% or less, but shock resistance improves.

[0047] Furthermore, in manufacturing the film used by this invention, additives, such as an antioxidant, a plasticizer, an antistatic agent, a weathering agent, and an end blockade agent, can also be used suitably as occasion demands. Especially concomitant use of an antioxidant prevents degradation of the lamination side by the heat history in a canning process and is desirable. As the amount, about 0.001 - 1 % of the weight is desirable to total film weight.

[0048] Next, the lamination approach of said film is explained. Considering manufacture of the usual lamination metal plate, adhesion of a metal plate and a film is performed by contacting a film to the heated metal plate, being stuck by pressure with a roll, carrying out melting of the film resin of a metal plate interface, and wetting a metal plate.

[0049] If this invention laminates target biaxial-stretching polyester film in a metal plate by the aforementioned approach, film resin will dissolve by the film-metal plate interface with the heated metal plate. Once a film fuses the controlled molecular motion nature which is expressed by relaxation-time $T_{1\rho}$, this depressor effect is canceled, with heating, easily, it will be a lifting, a heating process after fabrication heat or shaping, and a pasteurization process after restoration of contents, and will carry out crystal growth of the crystallization to this adhesion interface, and degradation of adhesion, milkiness of a film appearance, degradation of workability, etc. will produce it.

[0050] In order not to make the control function of the molecular motion nature of this film lose on the occasion of a lamination as a result of the detailed examination by this invention person etc., it became

clear that it was necessary to restrain strictly severely a limit and the time amount to which the metal plate is in contact with the film at the temperature more than the melting point of a film especially for the time amount which is in contact with the hot metal plate.

[0051] Moreover, when a lamination metal plate was used for a container application, it also became clear film temperature until after [a lamination] water cooling is carried out, and that a moldability and shock resistance were influenced greatly. That is, although the moldability ability after a lamination is excellent so that it is high, if a film exceeds the melting point, the shock resistance of the film temperature to after [a lamination] water cooling will be lost, and crystallization depressor effect will also be lost and the adhesion of a film of it will also be lost by the moldability after this heating process with heating in a canning process. Conversely, although shock resistance is excellent when the film temperature to after [a lamination] water cooling is low, the film workability of a lamination metal plate becomes inadequate, and advanced shaping cannot be borne.

[0052] It is the temperature of a film at the lamination time, and it is the highest. [of the field which touches a metal plate] By restricting the temperature and lamination time amount of a metal plate at the time of a lamination, it became clear that the workability which the film has, shock resistance, and retort-proof milkiness nature were maintainable. Since temperature and time amount are required for melting of resin, if this is in a short-time elevated-temperature condition very much, even if it is the temperature more than the melting point, it is not fused, but it is in the condition of having made the physical properties which the film originally has remaining substantially, and since the pole surface section of the film of the side which touches a metal plate meets on the surface of a metal plate and deforms, it is thought that good adhesion is possible.

[0053] On the occasion of a lamination, since achievement of short-time welding is difficult, a lamination at a high speed is more required of the lamination approach currently performed conventionally.

[0054] Advanced shaping is possible, and it is indispensable to make a metal plate into an elevated temperature from the film melting point, to begin a lamination, to perform film sticking by pressure with a roll as much as possible for a short time, and to lower film temperature to the temperature below the melting point of a film, in order to make it excellent [after heating] in adhesion at a canning process, and the laminate film which came out of nip further was understood [also cooling to the temperature below a glass transition point as much as possible for a short time, or] are also important.

[0055] As a result of adding examination to such knowledge further, it became clear that the approach of indicating below is suitable as the lamination approach of a film.

[0056] In case the aforementioned biaxial-stretching polyester film is laminated in a metal plate, in this invention, it is necessary to carry out the lamination index K further defined by the bottom type in the temperature T0 of the metal plate at the time of lamination initiation while making temperature T1 of the metal plate by the side of the nip appearance of a lamination roll below into the melting point Tf of a film beyond the temperature of the melting point Tf of a film within the limits of 1 - 20msec, and to laminate it.

$$K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_1)$$

However, t: Nip time amount [0057] In less than 1 msec, it is not enough for a film to paste a metal plate, and the lamination index K exfoliates during processing without being equal to processing.

Moreover, if 20msec(s) are exceeded, the depressor effect of the molecular motion nature near the faying surface with a metal plate will be lost. Although the moldability ability which comes out then is obtained, if heating of distortion picking of the film after shaping etc. is received, near the film of a lamination metal plate, and the metal plate interface, a spherulite will grow and milkiness at adhesion, the moldability ability after being heated, and the sterilization process after contents restoration etc. will arise. The more desirable range of the lamination index K is 2 - 15msec, and especially the desirable range is 5 - 10msec.

[0058] In order to acquire good adhesion, retort-proof milkiness nature, and workability, temperature T1 of the metal plate by the side of the nip appearance of a lamination roll is made below into the melting point Tf of a film for T0 more than the melting point Tf of a film whenever [metal board temperature /

at the time of lamination initiation].

[0059] If less [if T0 exceeds the film melting point of +40 degrees C whenever / metal board temperature / at the time of lamination initiation /, it will become easy to fuse a film by the lamination interface, and] than the film melting point of +2 degrees C, it may become inadequate in a short-time lamination to stick a metal plate and a film, and the adhesion reservation after processing may become difficult. Therefore, as for T0, it is [whenever / metal board temperature / at the time of lamination initiation] desirable that it is the range of the film melting point of +2 degrees C - +40-degree C film melting point, the more desirable range is the range of the film melting point of +10 degrees C - +40-degree C film melting point, and especially the desirable range is the range of the film melting point of +20 degrees C - +30-degree C film melting point.

[0060] If nip time amount (nip die length / lamination rate) exceeds 0.05sec(s), lamination time amount will be too long and which of workability and shock resistance or the property of ** will fall. Moreover, if less than 0.005sec, it may become inadequate to stick a metal plate and a film and the adhesion reservation after processing may become difficult. Therefore, desirable nip time amount is 0.005-0.05sec, and is 0.015-0.03sec especially preferably 0.01 to 0.04 sec more preferably.

[0061] Roll welding pressure is broken by nip area, and nip welding pressure has [nip welding pressure] desirable 1-30kg/cm². Since time amount is a short time even if it is more than the melting point when too low, it is hard to acquire adhesion that the deformation at the time of adhesion is not enough, and sufficient. Furthermore, the cooling effect under adhesion is not fully acquired, either. Although there is no especially un-arranging [of a quality side] even if welding pressure is large, the force concerning a lamination roll is large, the reinforcement like a facility is needed, and a facility becomes large and becomes uneconomical. The more desirable range of welding pressure is 5-20kg/cm², and especially the desirable range is 5-15kg/cm².

[0062] Moreover, it becomes difficult to make whenever [by the side of lamination roll close and appearance / board temperature] into the range of said request, laminating for a short time, if the ratio of a lamination roll diameter / lamination rate exceeds 0.3sec(s). Therefore, 0.25 or less secs of ratios of a lamination roll diameter / lamination rate are 0.2 or less secs especially preferably [making it 0.3 or less secs] and more preferably.

[0063] Since crystallization will advance and workability and the adhesion after processing will deteriorate if time amount exceeds 5sec(s) to after [a lamination] water cooling, less than 5 secs are desirable. Less than 2 secs are less than 1 sec especially preferably more preferably. In addition, even if lamination time amount is short, there is no especially un-arranging. Although the water temperature for water cooling does not carry out especially a convention, its temperature below the glass transition point of a film is desirable. If it is in the film more than two-layer, it is desirable that a glass transition point is below the temperature of the lower one.

[0064] Moreover, after laminating depending on the need, waxes, such as paraffin series, may be applied to a front face, and the lubrication engine performance may be given on the occasion of processing of canning.

[0065] Especially the metal plate of this invention of a metal plate made from iron, aluminum, etc. in respect of a moldability is desirable although not limited. Furthermore, in the case of a metal plate made from iron, the chemical conversion enveloping layer represented with the inorganic oxide coat layer which improves an adhesive property and corrosion resistance, for example, chromate treatment, phosphating, a chromic acid/phosphating, electrolysis chromate treatment, chromate treatment, chromium chromate treatment, etc. may be prepared in the front face. The metal plate which has the hydration oxide of the chromium layer of 6.5 - 150 mg/m² and 5 - 30 mg/m² in the upper layer of a chromium metal as chromium especially with a chromium metal reduced property is desirable, and a plasticity metal deposit, for example, nickel, tin, zinc, aluminum, gun metal, brass, etc. may be prepared further. What has [in the case of tinning] the amount of plating of 1.8 - 20 g/m² in the case of 0.5 - 15 mg/m², nickel, or aluminum is desirable.

[0066] The lamination metal plate of this invention can be used suitable for inside covering of the two-piece metal can manufactured by draw forming or cover-printing shaping. Moreover, since it has a metal

adhesive property good also as a part for the covering device of a two piece can, the drum of a three-piece can, a lid, and an object for covering of a bottom, and a moldability, it can be used preferably. [0067]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail.

[0068] As a metal plate, T-fourCA and the dimension 0.196mmx920mm cold-rolled steel strip were used whenever [temper / which performed hot rolling, descaling, cold rolling, annealing, and temper rolling for the continuous casting slab of low carbon aluminum-killed steel], and chromium metal 130 mg/m², and 15mg of chromic-acid ghosts/and plating ***** TFS of m² were prepared by the electrolytic chromate treatment after cleaning and acid washing.

[0069] Moreover, the PET film which consists of two-layer [with a thickness of 25 micrometers / one layer or two-layer] was prepared as biaxial-stretching polyester film.

[0070] The biaxial-stretching polyester film prepared for the prepared metal plate was laminated. On the occasion of the lamination, the board temperature of TFS at the time of a lamination was heated at 282 degrees C, it pressurized with a lamination roll with a width of face of 1400mm using the induction-heating roll following heating with a steel roll, and the film was laminated to both sides. After cooling in distilled water with a water temperature [after a lamination] of 75 degrees C, the roll coater was used for both sides, paraffin wax was applied 50mg/[m] 2 per one side, and was rolled round, and the lamination metal plate was manufactured. In the case of the two-layer film, it laminated so that a B horizon might become a lamination side. The engine performance of the lamination metal plate obtained above was investigated.

[0071] The results of an investigation of the property of the prepared biaxial-stretching polyester film, lamination conditions, and the engine performance were indicated to Table 1. In addition, the cable address in Table 1 is as follows.

PET: Polyethylene terephthalate PET / I:isophthalic acid copolymerization polyethylene terephthalate (a figure is copolymerization mol%)

DEG: Diethylene glycol [0072] Moreover, the property of a film was measured and evaluated by the approach of following (1)(7) of the following [property / of - (6) and a lamination metal plate] - (11). Furthermore, when comprehensive evaluation was performed and the evaluation below good had each evaluation of (7) - (11) by comprehensive evaluation:O and evaluation [which] in the thing more than good about the evaluation result of (7) - (11), it considered as comprehensive evaluation:x.

[0073] (1) It measured with the content NMR of the diethylene-glycol component in polyester (13C-NMR spectrum).

[0074] (2) The quantum was carried out from the content of the element in a polyester constituent, and the calibration curve of peak intensity by content fluorescence-X-rays measurement of the metallic element in polyester.

[0075] (3) The intrinsic-viscosity polyester of polyester was dissolved in orthochromatic chlorophenol, and it measured in 25 degrees C.

[0076] (4) The melting point polyester of polyester was crystallized and it measured with the programming rate of 10 degrees C / min with the differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC-2 mold).

[0077] (5) 2g of impalpable powder of the acetaldehyde content film in a film was extracted, it taught the proof-pressure container with ion exchange water, and the quantum was carried out by the high sensitivity gas chromatograph after the water extract for 60 minutes at 120 degrees C.

[0078] (6) According to ASTM-D 882-81 (A law), it measured about Young's modulus, ductility, and amorphism Young's modulus **** Young's modulus. Whenever [breaking extension / in that case] was made into ductility. Amorphism Young's modulus was computed by the degree type from the above-mentioned Young's modulus (Ef).

Amorphism Young's modulus (Ea)=(1-phi) Ef [0079] phi is degree of crystallinity and is computed by the following formula from the consistency (rho) measured using density gradient tubing.

phi=(rho-1.335)/0.12 [0080] (7) The can which fabricated the moldability sample in the temperature field which can be fabricated in the three-stage of contraction ratios (the diameter of before shaping /

diameter of after shaping) 1.6, 2.1, and 2.8 and 80-100 degrees C using the draw-forming machine one by one was obtained. 1% of brine was put in in the can obtained with the 2nd step and 3rd-step shaping, the current value after 3sec(s) was read, having applied the electrical potential difference of 6v to the electrode and metal can in brine, the average after 10-tin measurement was calculated, and the following evaluations were carried out.

A : less than 0.001mA good : 0.001mA or more less than 0.01mA is good. : 0.01mA [or more] less than 0.1mA failure: 0.1mA or more [0081] (8) After draw-forming processing of the 3rd step of shock resistance, after evaluation of a moldability ****(ed) water about the can more than good and dropped ten pieces at a time on the vinyl chloride tile floor side from height of 1m about each trial, it read the current value after 3sec(s), having applied the electrical potential difference of 6v to the electrode and the metal can, calculated the average after 10-tin measurement, and carried out the following evaluations.

A : less than 0.001mA good : 0.001mA or more less than 0.01mA is good. : 0.01mA [or more] less than 0.1mA failure: 0.1mA or more [0082] (9) retort-proof white -- about the can after draw-forming processing of the 3rd step of voltinism, after ****(ing) water, the lid was rolled and fastened, and it held ten pieces at a time in the steam under pressure for 30 minutes at 125 degrees C about each trial, and the visual judgment of a base and milkiness extent for a drum section was carried out on the following criteria.

A : with no change.

Good : change is hardly accepted.

Good : milkiness is accepted slightly partially.

Failure: Milkiness is accepted in the whole.

[0083] (10) After heating for 2 minutes at 200 degrees C and removing a part for a wax about the can after draw-forming processing of the 3rd step of the adhesion after heating processing, neck-in spinning was added for the can upper part, then flange forming was performed to lid volume bundles. Adhesion extent of the film of this flange part inside-and-outside side was judged on the following criteria.

A : with no change.

Good : change is hardly accepted.

Good : separation is slightly accepted in an edge.

Failure: Separation is accepted in the whole flange.

[0084] (11) After performing pressurization steam treatment for 120 degree-Cx 30 minutes with the can after draw-forming processing of the 3rd step of a taste property, it was filled up with 350ml of perfume water-solution d-limonene 25ppm water solutions, and was left after 40-degree-C seal on the 45th, and it opened after that, and the organoleptic test estimated change of an odor on the following criteria.

A: Change is not looked at at all by the odor.

Good: Change is hardly looked at by the odor.

C: Change is looked at a little by the odor.

Failure: Change is greatly looked at by the odor.

[0085]

[Table 1]

		発明例 1	発明例 2	発明例 3	発明例 4	発明例 5	発明例 6	発明例 7	発明例 8	発明例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
7	A層	ポリエステル	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET/L(12)	PET	PET	PET
	融点(°C)	257	267	256	255	256	256	256	257	256	267	229	257	257	257	257
	DEG(wt%)	0.98	1.02	1.58	2.05	1.65	2.05	0.95	1.08	1.48	1.04	1.18	0.98	0.98	0.98	0.98
	固有粘度	0.65	0.615	0.73	0.89	0.59	0.61	0.64	0.62	0.67	0.84	0.87	0.65	0.65	0.65	0.65
	エチレン/アクリル単位比率	99	99	98	98	98	98	99	99	99	99	87	99	99	99	99
イ	B層	ポリエステル	—	—	—	—	—	PET	PET	PET	PET	—	—	—	—	—
	融点(°C)	—	—	—	—	—	—	256	256	256	255	—	—	—	—	—
	DEG(wt%)	—	—	—	—	—	—	1.58	1.58	1.98	1.11	—	—	—	—	—
	固有粘度	—	—	—	—	—	—	0.71	0.71	0.80	0.79	—	—	—	—	—
	エチレン/アクリル単位比率	—	—	—	—	—	—	98	98	98	99	—	—	—	—	—
ハ	フィルム厚さ(μm)	25	25	25	25	25	25	25(注1)	25(注1)	25(注1)	25(注1)	25	25	25	25	25
	固有粘度倍	—	—	—	—	—	—	0.10	0.07	0.18	0.12	—	—	—	—	—
	非晶化率MD(kg/mm ²)	173	171	180	171	194	160	176	190	165	220	226	173	173	173	173
	非晶化率TD(kg/mm ²)	183	182	194	183	205	184	177	192	170	241	233	183	183	183	183
	伸度MD(%)	228	230	218	214	180	241	218	201	236	117	180	228	228	228	228
	伸度TD(%)	228	221	201	181	170	234	215	198	229	109	170	228	228	228	228
	74°ビネ(°ppm)	10	10	7	7	9	7	8	8	8	11	24	10	10	10	10
	330-ト開始温度(°C)	282	270	272	288	290	272	274	276	276	282	252	248	258	290	282
	出板温度	204	204	206	204	204	204	206	204	204	204	174	204	204	204	204
	330-ト速度(注2)	5.7	3.5	4.1	7.0	7.0	3.8	4.1	4.7	4.9	5.7	5.2	-3.5	0.3	21.5	20.8
条件	330-ト速度(mm)	220	220	250	220	220	250	250	220	220	220	220	220	220	150	50
	330-ト厚さ(mm)	460	460	550	460	460	460	460	550	460	460	460	460	460	800	460
	330-ト厚/速度(sec)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.11	0.11	0.15	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.32	0.46
	330-ト圧力(kg)	10000	10000	8000	10000	10000	10000	10000	7000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
	330-ト長(mm)	65	65	70	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	140	65
	330-ト面圧(kg/cm ²)	11.0	11.0	8.2	11.0	11.0	11.0	7.7	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	8.2	11.0
	330-ト時間(sec)	18	18	17	18	18	16	16	18	18	18	18	18	18	55	65
	水浴まで距離(mm)	2000	2000	3000	2000	2000	3000	3000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	水浴まで時間(sec)	0.55	0.55	0.72	0.55	0.55	0.72	0.72	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.80	2.00
	成形性(2段階/3段階)	優/優	良/良	優/優	優/優	優/優	優/優	優/良	優/良	優/優	可/不可	良/可	可/不可	可/不可	優/可	優/良
調査結果	耐衝撃性	優	優	優	良	良	良	優	優	優	—	—	—	—	—	可
	味特性	優	優	優	優	優	優	優	優	優	良	不可	優	優	優	優
	耐レトルト白化性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不可	良	不可	不可	不可	不可
	加熱加工後密着性	良	良	良	優	良	良	良	良	良	不可	良	不可	不可	不可	不可
総合評価		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

(注1) A層の厚さ: 2μm, B層の厚さ: 23μm (注2) 2層74μmの330-ト速度はB層の融点に基づく値

[0086] All, the examples 1-9 of invention with which are satisfied of this invention range have a good moldability, and are still better, and comprehensive evaluation is O. [of the property of the adhesion after shock resistance - heating processing]

[0087] A moldability is inferior in the examples 1 and 2 of a comparison for which amorphism Young's modulus separates from this invention range, and they are inferior in any of a taste property, retort-proof milkiness nature, and the adhesion after heating processing they are. Compared with the example of this invention, a moldability is all inferior in the examples 3-6 of a comparison for which a lamination index separates from this invention range, and they are clearly inferior in retort-proof milkiness nature and the adhesion after heating processing compared with the example of this invention. The comprehensive evaluation of the examples 1-6 of a comparison is all x.

[0088]

[Effect of the Invention] The biaxial-stretching polyester film lamination metal plate of this invention is suitable as materials, such as a lid of the metal can which has the property excellent in a taste property, shock resistance, retort-proof milkiness nature, etc., and it not only excels in the moldability at the time of fabricating with a can etc., but is manufactured by fabrication, and a drum.

[Translation done.]